

УДК 669.018.25

Г.М. Крамар, В.І. Сушинський, Є.О. Ісаєв

ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ З ДРІБНО- І НАНОДИСПЕРСНОЮ ЗВ'ЯЗКОЮ

In this paper, we investigate the kinetic patterns and mass transfer mechanisms at different sintering stages of the polycarbide based on hard alloys TiC-5NbC-5WC with NiCr binder (the ratio of Ni:Cr = 3:1) composed of fine- and nanodisperse nickel of 7.5, 13.5 and 18 % (mass.). We show that adding 18 % of (mass.) nanodisperse nickel into the alloys activates sintering allowing to reduce the sintering temperature to 1350 °C and the isothermal soaking time to 20 minutes. The grain boundary diffusion mechanism for all alloys is implemented at the stage of solid phase sintering. At the stage of liquid phase sintering for alloys with nanodisperse nickel recrystallization occurs mainly by surface diffusion, while with fine nickel it occurs by the grain boundary diffusion.

Вступ

Тверді сплави на основі карбиду титану мають підвищені твердість, жаро- та зносостійкість, однак недостатньо високу міцність порівняно з вольфрамо-кобальтовими. Наблизити міцність цих сплавів до рівня сплавів групи ТК і розширити границі їх застосування можна легуванням карбідної основи іншими карбідами, використанням вихідних матеріалів нанорозмірів та особливими технологічними підходами.

Відомо [1], що використання полікарбідної основи при створенні сплавів позитивно впливає на їх механічні характеристики і підвищує стійкість проти окиснення при високих температурах, що особливо важливо під час обробки різанням. Зокрема, карбід ніобію підвищує не лише жаростійкість сплаву, але й твердість та тріщиностійкість і в масовій кількості до 5 % подрібнює карбідні зерна [2]. Карбід вольфраму в невеликих кількостях додають з метою підвищення в'язкості та міцності [3]. Введення хрому до складу металічної зв'язки збільшує жаростійкість та опір повзучості [4–6]. Значний інтерес викликає наближення складу зв'язки до складу жаростійких ніхромових сплавів [1]. Особливі перспективи відкриваються при використанні нікелю нанорозмірів як основи цементуючої зв'язки.

Закономірності та механізми процесу спікання сплавів за наявності рідкої фази значною мірою вивчені та описані в літературі [7–11]. З появою нових матеріалів, особливо з використанням нанопорошків, і модифікуванням традиційних технологій отримання сплавів дослідження в цій галузі проводяться досить інтенсивно, однак роль явищ змочування і капілярних ефектів під час рідиннофазового спікання (РФС) в нанодисперсних композиціях у

літературі висвітлено недостатньо. У центрі уваги дослідників – нові моделі кількісного опису даних процесів [12], еволюція мікроструктури сплавів під час спікання [13], умови утворення та існування пор у нанодисперсних системах тверде діло–рідина [14] та інші проблемні питання.

За класифікацією А.Ф. Лісовського [15] з точки зору співвідношення поверхневих енергій тугоплавких частин і легкоплавкої зв'язки сплави TiC-Ni віднесено до першого класу, тобто до матеріалів, які здатні поглинати металічні розплави під впливом тиску міграції. В подальших дослідженнях [14] ним показано, що в нанодисперсних композиційних матеріалах після РФС утворюються стійкі пори.

У зв'язку з цим актуальною задачею є встановлення особливостей і кінетичних закономірностей спікання твердих сплавів на полікарбідній основі із зв'язкою нанорозмірів.

Постановка задачі

Метою статті є дослідження кінетичних закономірностей і встановлення механізмів масопереносу на різних стадіях спікання твердих сплавів на полікарбідній основі TiC-5NbC-5WC із NiCr-зв'язкою, до складу якої входить нікель дрібно- і нанодисперсних розмірів.

Матеріали і методи дослідження

Тверді сплави на полікарбідній основі TiC-5NbC-5WC із NiCr-зв'язкою (співвідношення Ni:Cr = 3:1), до складу якої в масовій кількості 7,5, 13,5 і 18 % входить нікель дрібно- і нанодисперсних розмірів, отримувалися методом порошкової металургії. Для їх виготовлення були використані порошки карбідів титану,

Таблиця 1. Хімічний склад, стехіометрія карбідів і середній розмір вихідних матеріалів

Матеріали	Масовий хімічний склад, %					Стехіометрія	d, мкм
	Me	C _{заг}	C _в	O	S		
TiC	79,8	19,50	0,27	0,31	< 0,003	TiC _{0,96}	1–2
NbC	91,2	8,70	0,15	–	< 0,003	NbC _{0,74}	1–2
WC	93,6	5,95	0,1	0,2	< 0,003	WC _{0,96}	1–2
Ni	99,8	0,03	–	–	< 0,003	–	1–2
Нано-Ni	99,8	0,03	–	–	–	–	0,07
Cr	99,8	0,05	–	–	< 0,003	–	1–2

ніобію і вольфраму марки ХЧ виробництва Донецького заводу хімреактивів, дрібнодисперсні метали зв'язки нікель і хром із вмістом основного компонента не менше 99,8 % та нано-Ni виробництва “Nanostructured and Amorphous Materials, Inc” (Г'юстон, США) з розміром частинок 70 нм і вмістом основного компонента 99,8 %.

Хімічний склад, стехіометрія карбідів і середній розмір вихідних матеріалів подані в табл. 1.

Зразки для досліджень циліндричної форми ($d = 8$ мм, $h = 12$ мм) отримувалися методом двостороннього холодного пресування при тиску 150 МПа. Попередніми дослідженнями процесу пресування сплавів з використанням порошку нанонікелю встановлено [16], що такий тиск пресування є оптимальним з точки зору запобігання перепресуванню та протіканню рекристалізаційних процесів. Як пластифікатор використовувався 4 %-ний розчин синтетичного каучуку в бензині.

Спикання сплавів проводилося у вакуумній електропечі СНВ-1.3.1/20И1 за температур 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 °С, часу ізотермічної витримки при спіканні 0, 20, 40, 60 хв і глибини вакууму $1,33 \times 10^{-3}$ Па. В процесі нагрівання здійснювалася ізотермічна витримка при температурі 500 °С протягом 45 хв для виведення пластифікатора. Швидкість нагрівання становила 12–15 °С/хв. Кінетика процесу спікання вивчалася з допомогою вимірювання ущільнення сплавів за діаметром спечених зразків.

Результати досліджень і їх обговорення

Порівняльний аналіз положення кривих ущільнення пресованих зразків у діаметрі залежно від температури спікання (рис. 1) показує, що до температури 1100 °С, на початковому етапі спікання, ущільнення всіх зразків не перевищує 0,7 %. Інтенсифікація починається

від температури 1200 °С. Активування процесу спікання досягається при масовому вмісті зв'язки 24 %, до складу якої входить 18 % нанодисперсного нікелю, і відбувається за рахунок зниження температури появи рідкої фази, ймовірно, в зв'язку з утворенням легкоплавкої евтектики Ni-Cr-C.

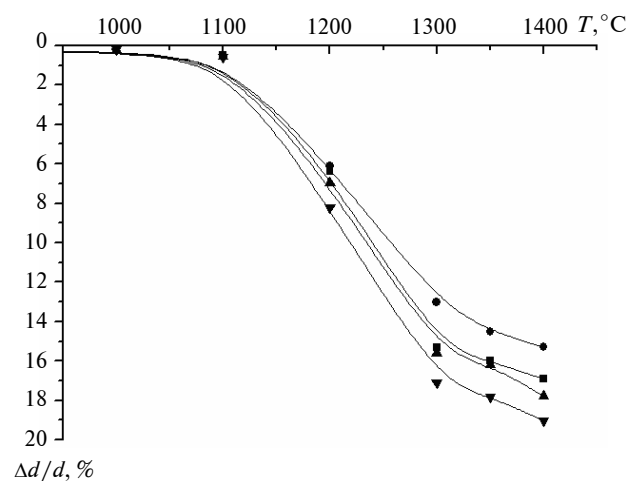


Рис. 1. Залежність ущільнення зразків у діаметрі від температури спікання (час ізотермічної витримки 20 хв):
 —■— 13,5Ni-4,5Cr; —●— 7,5 нано-Ni-2,5Cr;
 —▼— 13,5 нано-Ni-4,5Cr; —▲— 18 нано-Ni-6Cr

При порівнянні усадки сплавів з однаковою кількістю зв'язки (18 %) різного вихідного розміру нікелю за кінетичними кривими ущільнення (рис. 2) встановлено, що за використання нанодисперсного порошку при температурах від 1300 °С і вище усадка збільшується на 14–36 % при 5 хв ізотермічної витримки і на 5–10 % при більших ізотермічних витримках. Тобто при короткотерміновому спіканні проявляються переваги введення в сплав нанодисперсного нікелю – активування спікання відбувається за рахунок більш високої питомої площі поверхні зв'язки, що покращує змочуваність карбідних зерен і перешкоджає їх коалесценції, тому важливо обмежувати її 20 хв.

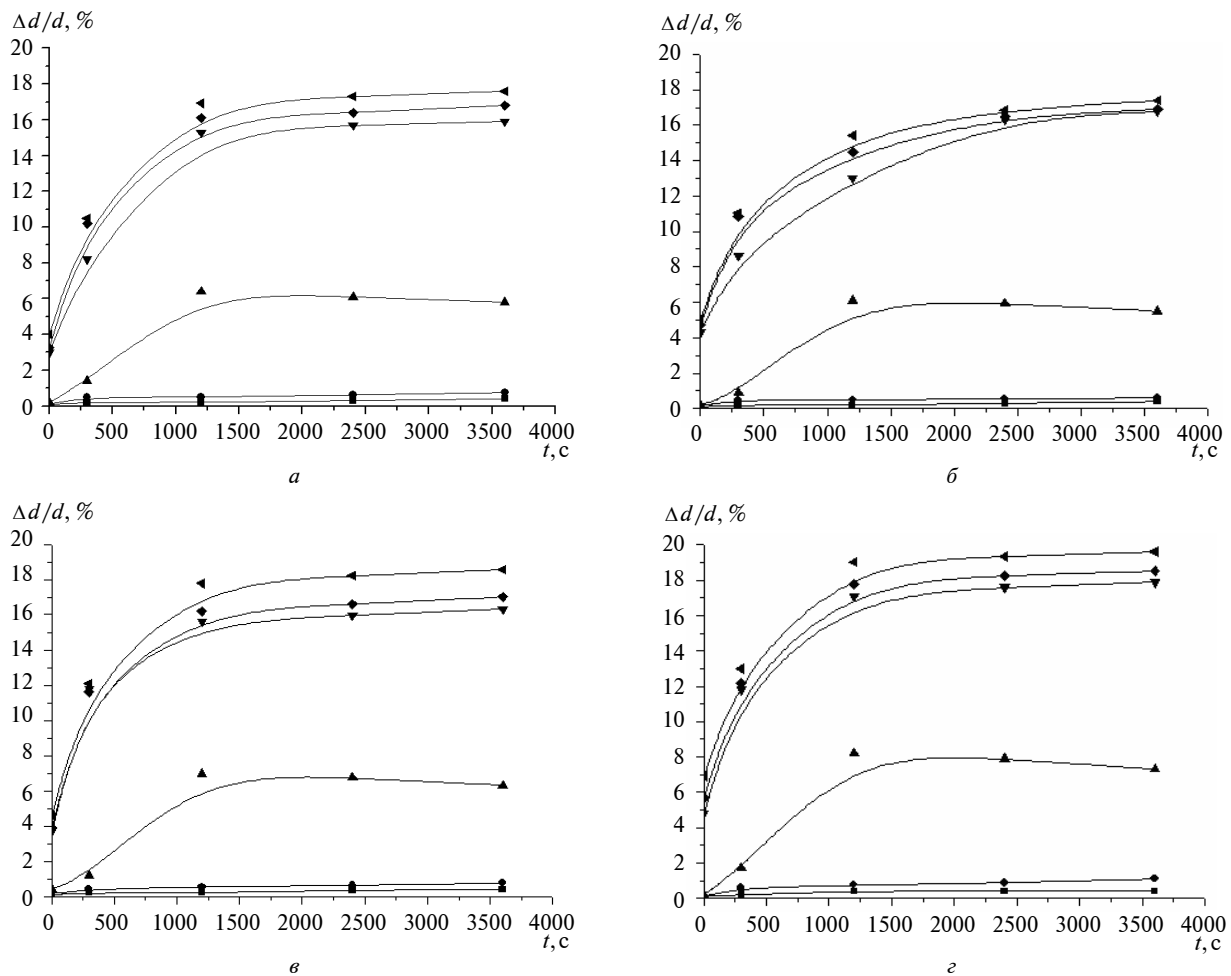


Рис. 2. Кінетика лінійного ущільнення сплавів: *а* – 13,5 %Ni (дрібнодисперсний)-4,5 %Cr; *б* – 7,5 %Ni (нанодисперсний)-2,5 %Cr; *в* – 13,5 %Ni (нанодисперсний)-4,5 %Cr; *г* – 18 %Ni (нанодисперсний)-6 %Cr; —■— — $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; —●— — $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; —▼— — $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; —▲— — $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$; —◆— — $T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$; —◄— — $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

На стадії твердофазового спікання (ТФС) еволюція мікроструктури відбувається за рахунок зменшення товщини прошарків між карбідними зернами і їх просторової перебудови. Ймовірно, реалізується механізм ротаційного перегрупування карбідних зерен, що супроводжується скороченням відстаней між зернами. Суть такого перегрупування, за В.В. Скороходом [12], полягає в обертанні одного зерна відносно іншого під впливом градієнта капілярного тиску, при цьому домінуючим механізмом переносу маси є зерногранична дифузія. На цій стадії досягається до 40 % всієї усадки.

Основне ущільнення сплавів відбувається на стадії РФС, починаючи з температури 1300 °C, при якій відбувається від 85 до 93 % всієї усадки сплавів. У цей момент рідка фаза заповнює порожнини між карбідними зернами і продовжується їх перегрупування. Поряд з цим у сплавах під дією сил поверхневого натягу ви-

никають високі капілярні тиски, що передаються на ділянки контактів зерен. Внаслідок дифузійних процесів розчинені в місцях контактів елементи виділяються на поверхні інших зерен, які змінюють форму і ростуть. При цьому, як видно з рис. 2, при температурах вище 1350 °C істотного ущільнення не відбувається.

Найбільш щільне розміщення карбідних зерен визначається також величиною розчинності карбідів у розплавленій зв'язці. В нікелевій зв'язці розчиняється 5 % TiC, 3 % NbC, 12 % WC з утворенням твердого розчину, за рахунок чого відбувається її дисперсійне зміцнення.

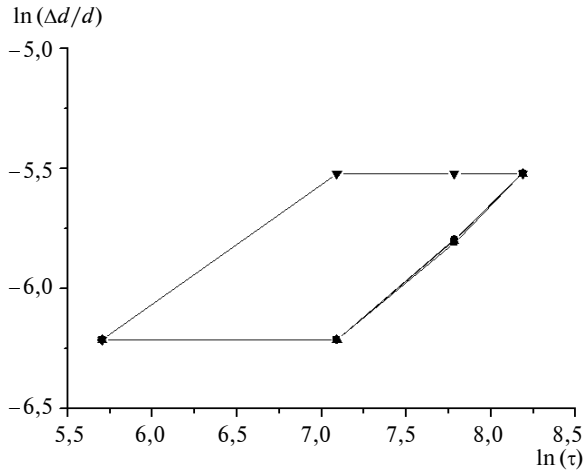
Кінетичні залежності ущільнення сплавів описуються степеневим рівнянням

$$\Delta d/d = k\tau^n,$$

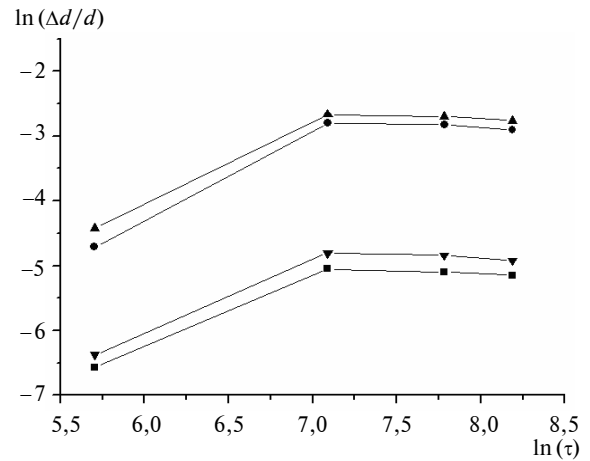
де $\Delta d/d$ – усадка сплавів за діаметром; k , n – сталі, що залежать від температури; τ – час спікання.

Кінетичні параметри степеневого рівняння та енергія активації визначалися із залежностей

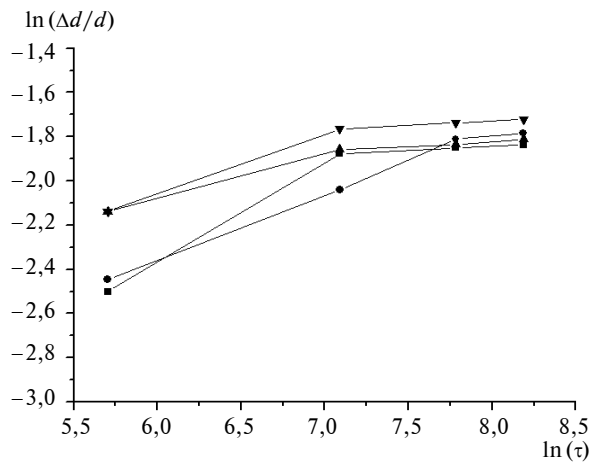
$\ln(\Delta d/d) - \ln \tau$ (рис. 3) і $\ln(\Delta d/d) - (1/T) \cdot 10^{-4}$ (рис. 4).



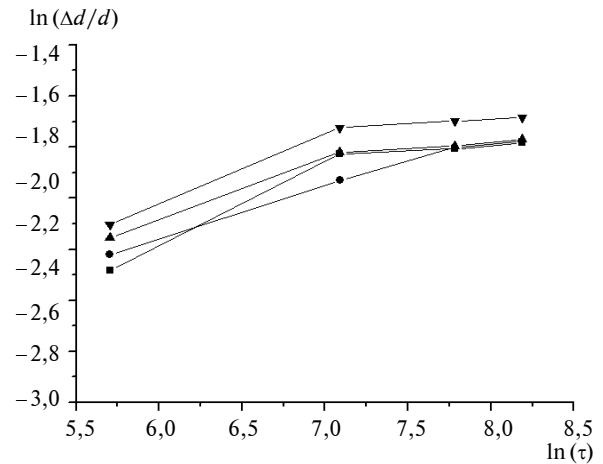
а



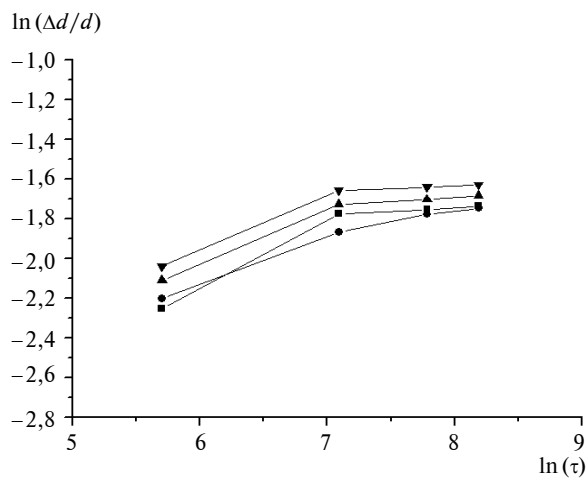
б



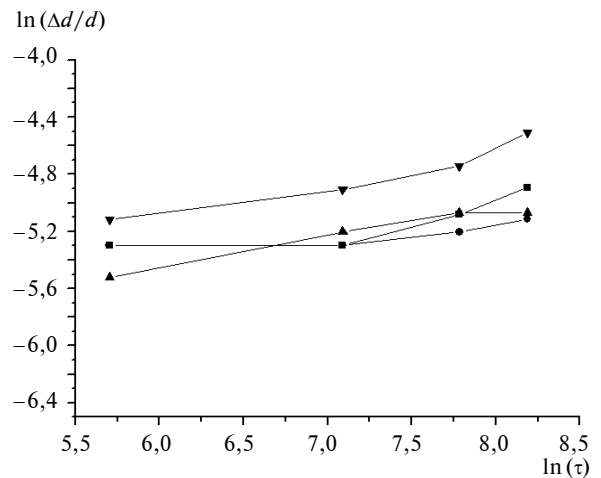
в



г



д



е

Рис. 3. Залежність $\ln(\Delta d/d) - \ln(\tau)$ для визначення параметрів степеневого рівняння при температурах: а – 1000 °С, б – 1100 °С, в – 1200 °С, г – 1300 °С, д – 1350 °С, е – 1400 °С; ■ – 13,5Ni-4,5Cr; ● – 7,5 нано-Ni-2,5Cr; ▼ – 13,5 нано-Ni-4,5Cr; ▲ – 18 нано-Ni-6Cr

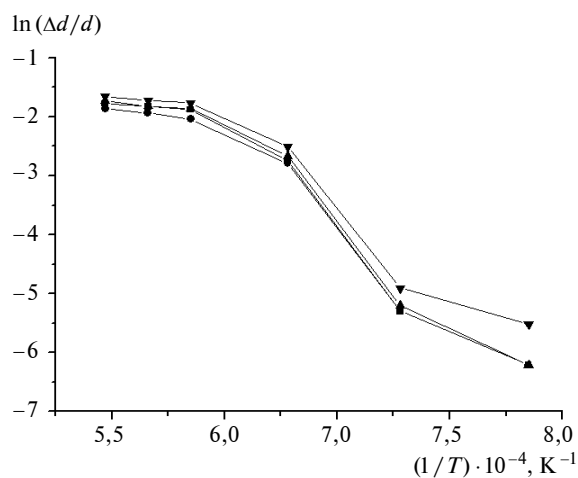


Рис. 4. Залежність $\ln(\Delta d/d) - 1/T$ для визначення енергії активації: ■ – 13,5Ni-4,5Cr; ● – 7,5 нано-Ni-2,5Cr; ▼ – 13,5 нано-Ni-4,5Cr; ▲ – 18 нано-Ni-6Cr

Відповідно до [7] механізми масопереносу встановлювалися за величиною показника n степеневого рівняння на різних стадіях спікання сплавів. Значення параметрів степеневого рівняння та енергії активації наведені в табл. 2.

Важливо дослідити вплив хрому на ущільнення сплавів з нанодомішками, оскільки відомо [17], що збільшення вмісту хрому у зв'язці підвищує енергію активації ТФС, що призводить до необхідності підвищення температури спікання. Аналіз даних табл. 2 показує, що при масовому вмісті Cr менше 4,5% у сплавах із нанодисперсним нікелем при ТФС енергія активації дійсно зростає. Збільшення вмісту хрому до 6% приводить до зменшення частки твердофазового ущільнення, ймовірно, завдяки утворенню легкоплавкої евтектики Ni-Cr-C ($T_{пл} = 1280$ °C), при цьому енергія акти-

Таблиця 2. Значення параметрів степеневого рівняння й енергія активації при спіканні

T, °C	-ln k		n		E_a , кДж/моль				
					ТФС		РФС		
	-lnk ₁	-lnk ₂	n ₁	n ₂	I стадія	II стадія	I стадія	II стадія	
7,5 %Ni (нанодисперсний)-2,5 %Cr									
1000	6,21	7,95	—	1,58	133,1				
1100	5,30	5,55	—	0,17			420,7		
1200	2,50	2,00	1,38	0,09			145,6		
1300	2,27	1,88	0,31	0,07					37,4
1350	2,36	2,12	0,20	0,02					
1400	5,29	5,55	0,24	0,11					
13,5 %Ni (дрібнодисперсний)-4,5 %Cr									
1000	6,21	7,95	—	1,58	133,1				
1100	5,30	5,87	—	0,37			428,8		
1200	2,60	1,93	1,10	0,09			167,6		
1300	2,35	1,88	0,45	0,04					22,1
1350	2,50	1,90	0,31	0,04					
1400	5,29	5,55	0,34	0,04					
13,5 %Ni (нанодисперсний)-4,5 %Cr									
1000	6,21	7,95	—	1,58	146,9				
1100	5,56	5,07	0,22	—			426,9		
1200	2,18	1,93	1,27	0,09			155,4		
1300	2,21	1,88	0,20	0,4					28,4
1350	2,30	1,85	0,26	0,04					
1400	5,55	4,88	0,28	0,04					
18 %Ni (нанодисперсний)-6 %Cr									
1000	6,67	5,52	0,50	—	89,3				
1100	5,16	6,05	0,18	0,58			404,4		
1200	2,20	1,84	1,43	0,11			141,6		
1300	2,16	1,78	0,30	0,04					23,4
1350	2,24	1,75	0,27	0,04					
1400	5,15	6,02	0,27	0,03					

вації знижується. Однак при такому вмісті хром утворює власні карбіди, які, розчиняючись у зв'язці, знижують розчинність у ній TiC, що перешкоджає протіканню стадії розчинення-осадження і призводить до підвищення пористості. У зв'язку з цим масовий вміст хрому в сплавах з нанодисперсним нікелем потрібно обмежувати кількістю 4,5 %.

Обмежуючою стадією процесу спікання для всіх сплавів є друга стадія твердофазового спікання, де енергія активації максимальна. На цій стадії реалізується механізм зернограничної дифузії. У процесі РФС перекристалізація через рідку фазу для сплавів з нанодисперсним нікелем відбувається в основному поверхневою дифузією, а з дрібнодисперсним нікелем – зернограничною дифузією.

Висновки

Показано, що введення до складу зв'язки до 18 % нанодисперсного нікелю є ефективним

способом активування процесу спікання, завдяки якому можна знизити температуру спікання до 1350 °С та зменшити час витримки при спіканні до 20 хв. Для досліджуваних сплавів немає принципової різниці у стадіях спікання, і, незалежно від розміру вихідного порошку нікелю, до температури 1300 °С на стадії ТФС ущільнення сплавів відбувається за рахунок зменшення товщини прошарків між карбідними зернами і їх просторової перебудови, ймовірно, ротаційним перегрупуванням за механізмом зернограничної дифузії. Однак на стадії РФС відрізняються механізми масопереносу – для сплавів з нанодисперсним нікелем перекристалізація відбувається в основному поверхневою дифузією, а з дрібнодисперсним нікелем – зернограничною дифузією.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення впливу технологічних параметрів спікання на формування мікроструктури сплавів.

1. *Третьяков В.И.* Безвольфрамовые твердые сплавы и области их применения при резании металлов. – М.: ВНИИТ, 1981. – Вып. 22. – С. 5–9.
2. *Лазарюк В.В.* Розробка та дослідження жаростійких безвольфрамових твердих сплавів (Ti, Nb)C-Ni-Cr-Al: Дис. ... канд. техн. наук. – Тернопіль, 2004. – 174 с.
3. *Мариненко С.Ю.* Вплив термокомпресійної обробки на мікроструктуру і механічні властивості твердих сплавів на основі TiC-(VC, NbC, WC) // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2008. – № 4. – С. 40–48.
4. *Еременко В.Н.* Титан и его сплавы. – К.: Изд. АН УССР, 1960. – 500 с.
5. *Bodrova L.G., Lazaryuk V.V., Kramar H.M.* Properties and composition of the TiC-NbC based cemented carbides // Proc. PM world congress, Oct. 18–22, 1998, Granada, Spain. – EPMA, London, 1998. – 4. – P. 105–109.
6. *Scale-resistance of the TiC-10NbC-24NiCr hard metal on air / L. Bodrova, V. Bodrov, V. Lazaryuk, E. Mul // European Corrosion Congress, EUROCORR'99, Aachen, Germany. – Aachen, 1999. – P. 66.*
7. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
8. *Скоруход В.В.* Реологические основы теории спекания. – К.: Наук. думка, 1972. – 152 с.
9. *Лисовский А.Ф.* Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
10. *Кислый П.С., Кузенкова М.А.* Спекание тугоплавких соединений. – К.: Наук. думка, 1980. – 168 с.
11. *Панов В.С., Чувилин А.М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
12. *Skorokhod V.V.* Rapid rate sintering of dispersed systems: theory, processing, and problems // Порошковая металлургия. – 1999. – № 7-8. – С. 30–39.
13. *Wendel W.* Physics of transition metal carbides // S.U. Mater. Sc. and Eng. – 1988. – 105, N 1-2. – P. 1–10.
14. *Лисовский А.Ф.* О заполнении поры в нанодисперсной системе твердое тело–жидкость // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. – С. 51–58.
15. *Lisovsky A.F.* Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // Int. J. Powder Metall. – 1990. – 26, N 1. – P. 45–49.
16. *Оптимізація параметрів розмелювання і компактування твердих сплавів на полікарбідній основі із зв'язкою нанометричних розмірів / В.І. Сушинський, Г.М. Крамар, Л.Г. Бодрова та ін. // Матер. Всеукр. наук. конф. Терноп. держ. техн. ун-ту ім. І. Пулюя, 13–14 травня, 2009, Тернопіль. – Тернопіль, 2009. – С. 216.*
17. *The sintering characteristics and properties of hard metal with Ni-Cr binder / R. Cooper, S.A. Mankelov, F. Wong et al. // Mater. Sci. and Eng. A. – 1988. – 105, N 1-2. – P. 260–273.*